

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-39709

(P2000-39709A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| G 0 3 F 7/027 | 5 0 2 | G 0 3 F 7/027 | 5 0 2 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F 2/44 | | C 0 8 F 2/44 | C 4 J 0 1 1 |
| 291/06 | | 291/06 | 4 J 0 2 6 |
| G 0 3 F 7/004 | 5 1 2 | G 0 3 F 7/004 | 5 1 2 5 E 3 4 3 |
| 7/033 | | 7/033 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平10-209235

(22) 出願日 平成10年7月24日 (1998.7.24)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 廣瀬 浩一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 道野 善行

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 木村 徹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物、パンプ形成用および配線形成用材料ならびにドライフィルムレジスト

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【効果】 パンプ形成用および配線形成用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、

(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位 1～50 重量%、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位 1～50 重量%、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位 5～80 重量%からなるアルカリ可溶性を有する共重合体であることを特徴とする、請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 3】 (b) 成分を与えるフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物が、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレンであることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 記載の感放射線性樹脂組成物を用いることを特徴とするドライフィルムレジスト。

【請求項 5】 請求項 1～3 記載の感放射線性樹脂組成物を用いたバンプ形成用および配線形成用材料。

【発明の詳細な説明】

-【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物およびこれを用いたバンプ形成用および配線形成用材料に関し、さらに詳しくは、回路基板の製造および半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行うバンプ形成などのフォトアプリケーションに好適な感放射線性樹脂組成物およびこれを用いたバンプ形成用材料および配線形成用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトアプリケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせて各種精密部品を製造する技術の総称であり、現在の精密微細加工技術の主流となっている。近年、電子機器のダウン・サイジングに伴い、LSI の高集積化、多層化が急激に進んでおり、LSI を電子機器に搭載するための基板への多ピン実装方法が求められ、TAB 方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる高さ 15 μ m 以上の突起電極が、基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらに LSI の小型化に対応するた

めにバンプの高精度化がより一層必要になってきている。

【0003】このようなバンプを形成するときに使用される材料は特にバンプ形成用材料と呼ばれることもあるが、このバンプ形成用材料に対する要求項目としては、20 μ m 以上の膜厚を形成できること、基板に対する密着性を有すること、バンプ形成としてメッキを行う際に、メッキ液に対する良好な濡れ性および耐メッキ液性を有していること、かつメッキを行った後に、剥離液等で容易かつ十分に剥離されることなどが求められる。

【0004】しかし、従来のバンプ形成用材料は、フォトリソグラフィにおける現像時の基板との密着性と、メッキ液に対する濡れ性および耐メッキ液性の点において満足できるものでなかった。現像時に基板との密着性が乏しいと、バンプを形成するためのパターンサイズが微細化するにつれ、現像時に基板からレジストパターンが脱落する問題が生じる。また、メッキ液に対する濡れ性が低いと基板上に均一なメッキが形成されないという問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカリ現像液に対する現像性と 20 μ m 以上の膜厚で十分な解像度を有し、しかも、現像時の基板との密着性に優れ、さらにメッキ液に対する濡れ性と耐メッキ性を示し、メッキによる良好な配線を形成することができ、かつ硬化物の基板からの剥離性も優れ、バンプ形成用および配線形成用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位を含有してなるアルカリ可溶性共重合体、(B) 少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および (C) 放射線ラジカル重合性開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、ならびにこの感放射線性樹脂組成物からなるバンプ形成用および配線形成用材料を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物の構成成分について説明する。

【0008】＜感放射線性樹脂組成物＞

(A) アルカリ可溶性共重合体：本発明に用いられる (A) 成分は、アルカリ可溶性を有する共重合体（以下、「アルカリ可溶性共重合体 (A)」という）であり、(a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物を通常 1～50 重量%、好ましくは 5～40 重量%、特に好ましくは 10～30 重量%、(b) フェノール性水

酸基を有するラジカル重合性化合物を通常 1～50 重量%、好ましくは 5～40 重量%、特に好ましくは 10～30 重量%、および (c) 他のラジカル重合性化合物を通常 5～80 重量%、好ましくは 20～70 重量%、特に好ましくは 30～60 重量%を、溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

【0009】(a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物

本発明の (a) 成分である、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物 (以下、「カルボキシル基化合物

(a)」という) はアルカリ可溶性共重合体 (A) のアルカリ可溶性を調節し、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-サクシノロイルエチル (メタ) アクリレート、2-マレイノロイルエチル (メタ) アクリレート、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート (市販品としては、例えば東亜合成 (株) 製アロニックス M-5300)、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート (市販品としては、例えば同社製アロニックス M-5400)、アクリル酸ダイマー (市販品としては、例えば同社製アロニックス M-5600)、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート (市販品としては、例えば同社製アロニックス M-5700) などのモノカルボン酸; マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸などのカルボキシル基を有する (メタ) アクリル酸誘導体などが使用できる。これらの化合物は単独でもしくは 2 種以上組み合わせ使用できる。これらの中ではアクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましい。

【0010】上記方法で得られるアルカリ可溶性共重合体 (A) 中に占めるカルボキシル基化合物 (a) に由来する構成単位は通常 1～50 重量%であり、好ましくは 5～40 重量%、特に好ましくは 10～30 重量%である。この構成単位が少なすぎると、共重合体がアルカリ現像液に溶解し難くなるので、現像後に膜残りを生じ十分な解像度を得ることができないことがある。逆に多すぎると、共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解、すなわち膜減りが大きくなることもある。

【0011】(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物

本発明の (b) 成分である、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物 (以下、「フェノール性水酸基化合物 (b)」という) としては、例えば p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-

アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2, 6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等があげられる。これらの中で、p-ヒドロキシスチレンまたは α -メチル-p-ヒドロキシスチレンが好ましい。アルカリ可溶性共重合体 (A) 中に占めるフェノール性水酸基化合物 (b) に由来する構成単位は、通常 1～50 重量%であり、好ましくは 5～40 重量%である。この構成単位が少なすぎると、感放射線性樹脂組成物の解像度が低下し、逆に多すぎると、得られる共重合体の分子量が十分に上らず、膜厚 20 μ m 以上の塗膜形成が困難になる。

【0012】また、フェノール性水酸基化合物 (b) に由来する構成単位は、アルカリ可溶性を有する共重合体を合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基で保護されたフェノール性水酸基化合物 (b) 前駆体を用いることもできる。フェノール性水酸基化合物 (b) 前駆体としては、p-アセトキシスチレン、 α -メチル-p-アセトキシスチレン、p-ベンジロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブチルジメチルシロキシスチレン等を用いることができる。これらを用いて得られる共重合体は、適当な処理、例えば塩酸等を用いた加水分解で容易にフェノール性水酸基化合物 (b) に由来する構成単位に変換することができる。

【0013】(c) 他のラジカル重合性化合物

本発明の (c) 成分である、他のラジカル重合性化合物 (以下、「他のラジカル化合物 (c)」という) は、主としてアルカリ可溶性共重合体 (A) の機械的特性を適度にコントロールする目的で使用する。ここで、「他の」とは、前出のラジカル重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の意味である。このような他のラジカル重合性化合物 (c) としては、(メタ) アクリル酸アルキルエステル類、(メタ) アクリル酸アリールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、ニトリル基含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化合物、脂肪酸ビニル類、塩素含有重合性化合物、共役ジオレフィン等を挙げることができる。具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、sec-ブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシプロピレングリコール (メ

タ) アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル; マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル; フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル; スチレン、 α -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニールトルエン、*p*-メトキシスチレン等の芳香族ビニル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物; アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物; 酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類; 塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物; 1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ジメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類を用いることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができ、アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める他のラジカル重合性化合物(c)に由来する構成単位は、通常5~80重量%であり、好ましくは20~70重量%で、特に好ましくは30~60重量%である。

【0014】アルカリ可溶性共重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類; テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類; エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類; トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類; アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類; 酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙

げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

【0015】また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物; ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシド、1,1'-ビス-(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化化合物および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化化合物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせるとレドックス型の開始剤としてもよい。

【0016】上記方法で得られるアルカリ可溶性共重合体(A)の重量平均分子量M_wはゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常1,000~100,000であり、好ましくは2,000~50,000、より好ましくは3,000~20,000である。

【0017】(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物

本発明に用いられる(B)成分である、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(以下、「エチレン性不飽和化合物(B)」という)は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物であり、一般にはエチレン性不飽和基として(メタ)アクリロイル基を持つ(メタ)アクリレート化合物、もしくはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。(メタ)アクリレート化合物としては単官能性化合物と多官能性化合物に分類されるが、いずれの化合物も用いることができる。このようなエチレン性不飽和化合物(B)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシルアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレ

ート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、tert-オクチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、(メタ) アクリロニトリル、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートなどの単官能モノマーが挙げられる。

【0018】また、多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエ

チル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに (メタ) アクリル酸を付加させたエポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ (メタ) アクリロイルオキシシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0019】これらエチレン性不飽和化合物 (B) は、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物の具体例としては、アロニックス M-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M-245、同M-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500 (以上、東亜合成 (株) 製)、KAYARAD R-551、同R-712、同TMPTA、同HDDA、同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120 (以上、日本化薬 (株) 製)、ビスコート#295、同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) 等をあげることができる。

【0020】これらエチレン性不飽和化合物 (B) は単独でまたは2種以上を併用してもよく、アルカリ可溶性を有する共重合体 (A) 100重量部に対して好ましくは10~250重量部、より好ましくは20~200重量部、特に好ましくは25~150重量部である。10重量部未満であると、露光時の感度が低下しやすく、250重量部を越えると共重合体 (A) との相溶性が悪くなり、保存安定性が低下したり、20 μ m以上の厚膜を形成することが困難になることがある。

【0021】(C) 放射線ラジカル重合開始剤
本発明の (C) 成分である、放射線ラジカル重合開始剤 (以下、「放射線ラジカル重合開始剤 (C)」) としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4'

ービス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4' -
 ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンなどのベンゾフ
 フェノン類; アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセト
 フェノン、 α , α -ジメトキシ- α -アセトキシベンゾ
 フェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフ
 ェノン、p-メトキシアセトフェノン、1-[2-メチ
 ル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノー1
 -プロパノン、 α , α -ジメトキシ- α -モルホリノー
 メチルチオフェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2
 -ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)
 -ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類; アントラ
 キノン、1, 4-ナフトキノンなどのキノン類; フェナ
 シルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、
 トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジンなどのハ
 ロゲン化合物; [1, 2'-ビスイミダゾール]-3,
 3', 4, 4'-テトラフェニル、[1, 2'-ビスイミダゾ
 ール]-1, 2'-ジクロロフェニル-3, 3', 4, 4'-
 テトラフェニルなどのビスイミダゾール類、ジ-*t* e r
 t-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物; 2, 4, 6
 -トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシ
 サイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類などが挙げ
 られ、また、市販品としては、イルガキュア 184、6
 51、500、907、CGI 369、CG 24-61
 (以上、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製)、ル
 シリン LR 8728、ルシリン TPO (以上、BASF
 (株) 製)、ダロキュア 1116、1173 (以上、チ
 バスペシャルティケミカルズ (株) 製)、ユベクリル P
 36 (UCB (株) 製) などを挙げることができる。また、
 必要に応じてメルカプトベンゾチアゾール、メル
 カプトベンゾオキサゾールのような水素供与性を有する
 化合物を上記ラジカル重合開始剤と併用することもで
 きる。

【0022】上述した種々の放射線ラジカル重合開始剤
 の中で好ましい化合物としては、1-[2-メチル-4
 -メチルチオフェニル]-2-モルフォリノー1-プロ
 パノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4
 -モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、 α , α -
 ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノンなどのアセ
 トフェノン類、フェナシルクロライド、トリプロモメ
 チルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリメチルベンゾ
 イルジフェニルフォスフィンオキサイド、1, 2'-ビスイ
 ミダゾール類と 4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェ
 ノンとメルカプトベンゾチアゾールとの併用、ルシリン T
 PO、イルガキュア 651 などを挙げることができる。こ
 れらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用
 することができる。その使用量は、アルカリ可溶性共重
 合体 (A) 100重量部に対して好ましくは0. 1~5
 0重量部、より好ましくは1~30重量部、特に好ましく
 は2~30重量部である。この使用量が1重量%以下で
 あると、酸素によるラジカルの失活の影響 (感度の低

下) を受けやすく、また50重量%を越えると、相溶性
 が悪くなったり、保存安定性が低下する傾向がある。ま
 た、これら放射線ラジカル重合開始剤と放射線増感剤と
 を併用することも可能である。

【0023】その他の成分: 本発明では、上述のアルカ
 リ可溶性を有する共重合体 (A)、エチレン性不飽和化
 合物 (B)、および放射線ラジカル重合開始剤 (C) の
 他に、必要に応じて、溶剤、各種の添加剤などの成分を
 使用することができる。

【0024】有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合
 体 (A) および各成分を均一に溶解させることができ、
 また各成分と反応しないものが用いられる。このような
 有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体 (A) を製
 造する際に用いられる重合溶剤と同様の溶剤を用いるこ
 とができ、さらに、N-メチルホルムアミド、N, N-
 ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-
 メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミ
 ド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベン
 ジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニ
 ルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1
 -オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコー
 ル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチ
 ル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エ
 チレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテ
 ートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。

【0025】これらの有機溶剤の中で、溶解性、各成分
 との反応性および塗膜形成の容易性から、エチレングリ
 コールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ
 メチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテ
 ル類; エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコ
 ールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコー
 ルのアルキルエーテルアセテート類; 3-エトキシプロ
 ピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2
 -ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類; ジ
 アセトンアルコールなどのケトン類が好適である。上記
 溶剤の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決め
 ることができる。

【0026】本発明の感放射線性樹脂組成物には、熱重
 合禁止剤を添加することができる。このような熱重合禁
 止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノ、ヒドロキ
 ノン、メチレンブルー、*t* e r t-ブチルカタコール、
 モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノ、アミルキ
 ノン、アミロキシヒドロキノ、*n*-ブチルフェノー
 ル、フェノール、ヒドロキノモノプロピルエーテル、
 4, 4'-(1-メチルエチリデン) ビス (2-メチル
 フェノール)、4, 4'-(1-メチルエチリデン) ビ
 ス (2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'-[1-
 [4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチル
 エチル) フェニル] エチリデン] ビスフェノール、4,
 4', 4'-エチリデントリス (2-メチルフェノー

ル)、4, 4', 4"-エチリデントリスフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。これら化合物の使用量は、アルカリ可溶性を有する共重合体(A) 100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0027】本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100(以上、BMケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(以上、東レダウコーニングシリコン(株)製)などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性を有する共重合体(A) 100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0028】本発明の感放射線性樹脂組成物には、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。その配合量は、アルカリ可溶性共重合体(A) 100重量部当たり20重量部以下が好ましい。

【0029】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうために、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,

2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートなどの酸無水物を添加することもできる。

【0030】さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することもできる。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；プリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。また、粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これら添加剤の配合量は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲であればよく、好ましくは、得られる組成物に対して50重量%以下である。

【0031】感放射線性樹脂組成物の調製：本発明の感放射線性樹脂組成物を調製するには、充填材および顔料を添加しない場合には、前記(A)、(B)、(C)の各成分と、必要に応じてその他の成分とを通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材および顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて、これらの成分を分散、混合させればよい。また必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて各成分または得られる組成物をろ過してもよい。

【0032】感放射線性樹脂組成物の用法：以上述べたような本発明の感放射線性樹脂組成物は用途に応じて、液状のまま使用する方法、あるいは予め可とう性のベスフィルム上に感光性樹脂組成物を塗布・乾燥して感光性の塗膜(感光層)を形成し、これを基板に貼り付けて

使用する方法（ドライフィルム法）のいずれの方法でも用いることができる。但し、ドライフィルム法の場合は、ベースフィルム上に形成された感光層は、未使用時、この上にカバーフィルムを積層して保存することが好ましい。

【0033】ドライフィルム用のベースフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは、15～125 μm の範囲が好ましい。

【0034】塗膜の形成には、アPLICエーター、バーコートエーター、ロールコートエーター、カーテンフローコートエーター、ダイコートエーター、スピンコートエーター、スクリーン印刷などが使用される。塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで10～150 μm の範囲が適当である。

【0035】ドライフィルム用のカバーフィルムは、未使用時の感光層を安定に保護しておくためのものであり、使用時に除去される。従って、未使用時には剥がれず、使用時には容易に剥がすことができるように、適度な剥離性を有する必要がある。このような条件を満たすカバーフィルムとしては、PETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが使用できる。また、シリコンをコーティングまたは焼き付けした上記フィルムを用いてもよい。カバーフィルムの厚さは15～100 μm 程度がよい。

【0036】また、カバーフィルムは酸素不透過性があり、露光時における酸素の悪影響を防止する。また、露光時に密着されるパターン形成用のフォトリソマスクの粘着を防止するために、感光層上にさらに水溶性樹脂組成物の層を形成することができる（このようなドライフィルムの場合は、水溶性樹脂組成物の層上にカバーフィルムを積層して保存される）。水溶性樹脂組成物の層は、ポリビニルアルコールまたは部分けん化ポリ酢酸ビニルの5～20重量%水溶液を乾燥膜厚1～10 μm となるように塗布、乾燥することにより形成される。なお、水溶性樹脂組成物の水溶液にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを添加することもできる。この水溶液の調製に際しては、液の粘度および消泡性を考慮して、溶剤、例えばメタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなど、あるいは市販の水溶性消泡剤などを添加することもできる。

【0037】次に、塗膜（感光層）の形成方法および塗膜の処理法についてさらに詳しく説明する。

【0038】1. 塗膜の形成方法：

1-1 液状樹脂組成物を使用した場合

上述した感光性樹脂組成物溶液を所定の基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。基板上への塗布方法として

は、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アPLICエーター法などが適用できる。なお、本発明組成物の塗膜の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常は60～160 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは80～150 $^{\circ}\text{C}$ で、5～20分間程度である。乾燥時間が短かすぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招くことがある。本発明の感光性樹脂組成物を塗布した基板をメッキ処理してバンプまたは配線を形成する場合は、基板表面に金属がコーティングされている必要がある。基板表面を金属でコーティングする方法として、金属を蒸着する方法、スパッタリングする方法等があるが、本発明において使用される基板に使用する金属のコーティング方法は特に限定されるものではない。

【0039】1-2 ドライフィルムを使用した場合
上述のドライフィルムを用いる場合には、カバーフィルムを剥離し、基板に感光層を転写する。転写方法としては、基板を予め加熱しておく熱圧着方式が好ましい。ドライフィルムを使用する場合も、液状で使用する場合と同様に、金属をコーティングした基板を用い、メッキ処理して配線を形成することができる。

【0040】2. 放射線照射方法：得られた感光性塗膜に所定のパターンを有するフォトリソマスクを介し、波長が300～500nmの紫外線または可視光線を照射して、例えばバンプパターンや配線パターン以外の露光部を硬化させることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味し、光源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の厚さなどによって異なるが、例えば高圧水銀灯使用の場合、100～1500 mJ/cm^2 である。

【0041】3. 現像方法：放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な非露光部を溶解、除去し、露光部のみを残存させ、所定パターンの硬化膜を得る。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤

を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常30～360秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー法、シャワー現像法などのいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンなどを用いて風乾させたり、ホットプレート、オープンなど加熱下で乾燥させる。

【0042】4. 後処理：本発明の組成物からなる感光性塗膜は、前記の放射線照射のみでも、十分に硬化させることができるが、用途に応じてさらに、追加の放射線照射（以下、後露光という）や加熱によってさらに硬化させることができる。後露光としては、前記放射線照射方法と同様の方法で行なうことができ、放射線照射量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合100～2000mJ/cm²が好ましい。また、加熱する際の方法は、ホットプレート、オープンなどの加熱装置を用いて、所定の温度、例えば60～100℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オープン中では5～60分間加熱処理をすればよい。この後処理によって、さらに良好な特性を有する所定パターン

【0043】5. メッキ処理

後処理を行った基板を、電気メッキ用の各種メッキ液に浸漬し、所望のメッキ厚となるように電流値および通電時間を設定してメッキを行う。

【0044】6. 剥離処理：例えば、メッキ処理した基板から本発明の硬化膜を剥離するには、50～80℃にて攪拌中の剥離液に該基板を5～30分間浸漬すればよい。ここで使用される剥離液としては、例えば、第4級アンモニウム塩の水溶液や第4級アンモニウム塩とジメ

チルスルホキシドと水との混合溶液をあげることができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特に明示する場合を除き、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。

【0046】＜アルカリ可溶性共重合体（A）の合成＞ 合成例A-1

10 ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、溶媒として3-エトキシプロピオン酸エチル100.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続き、 α -メチル γ -ヒドロキシステレン35.0g、メタクリル酸15.0g、およびn-ブチルアクリレート50.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。次いで、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で7時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A-1を得た。

【0047】その他の合成例および比較合成例

下記表1の組成表に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例A-1と同様にして、A-2からA-18の共重合体を合成した。また同様に、比較合成例CA-1とCA-2を得た。

【0048】

【表1】

| 合成例および比較合成例の組成表 | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------|-----|-----|------|----|------|----|----|------|----|----|----|----|----|----|
| 合成 例 | 開始剤 AIBN | 溶 剤 | | a 成分 | | b 成分 | | | c 成分 | | | | | | |
| | | s1 | s2 | a1 | a2 | b1 | b2 | b3 | c1 | c2 | c3 | c4 | c5 | c6 | c7 |
| A-1 | 3 | 100 | — | 15 | — | 35 | — | — | 50 | — | — | — | — | — | — |
| A-2 | 3 | 100 | — | 10 | — | 40 | — | — | 50 | — | — | — | — | — | — |
| A-3 | 3 | 100 | — | 20 | — | 20 | — | — | 20 | — | 40 | — | — | — | — |
| A-4 | 3 | 100 | — | 20 | — | 20 | — | — | 30 | — | 30 | — | — | — | — |
| A-5 | 3 | 100 | — | 10 | — | 30 | — | — | 50 | — | 10 | — | — | — | — |
| A-6 | 3 | 100 | — | 10 | — | 35 | — | — | — | 50 | — | — | 5 | — | — |
| A-7 | 3 | — | 100 | 20 | — | 25 | — | — | — | 35 | — | 20 | — | — | — |
| A-8 | 3 | — | 100 | 15 | — | 15 | — | — | 45 | — | — | 20 | — | 5 | — |
| A-9 | 3 | — | 100 | 20 | — | 30 | — | — | — | 45 | — | — | — | — | 5 |
| A-10 | 3 | — | 100 | 20 | 5 | 10 | — | — | — | 20 | — | 45 | — | — | — |
| A-11 | 3 | 100 | — | 15 | 10 | 10 | — | — | — | 20 | — | 45 | — | — | — |
| A-12 | 3 | 100 | — | 10 | 25 | 10 | — | — | — | 20 | — | 45 | — | — | — |
| A-13 | 3 | 100 | — | 20 | — | 20 | — | — | 20 | — | — | 40 | — | — | — |
| A-14 | 3 | 100 | — | 20 | — | 20 | — | — | 15 | — | — | 45 | — | — | — |
| A-15 | 3 | 100 | — | 20 | — | — | 20 | — | 20 | — | — | 40 | — | — | — |
| A-16 | 3 | 100 | — | 20 | — | — | — | 20 | 20 | — | — | 40 | — | — | — |
| A-17 | 3 | 100 | — | 20 | — | 20 | — | — | 15 | — | — | 40 | — | 5 | — |
| A-18 | 3 | 100 | — | 20 | — | 20 | — | — | 15 | — | — | 40 | — | — | 5 |
| 比較合成例 | | | | | | | | | | | | | | | |
| CA-1 | 3 | 100 | — | 55 | — | 35 | — | — | 10 | — | — | — | — | — | — |
| CA-2 | 3 | 100 | — | 15 | — | — | — | — | 50 | — | — | 35 | — | — | — |

略号：

AIBN：2，2'-アゾビスイソブチロニトリル
 s1：3-エトキシプロピオン酸エチル
 s2：3-エトキシプロピオン酸メチル
 a1：メタクリル酸
 a2：2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート
 b1： α -メチル-p-ヒドロキシスチレン
 b2： α -メチル-m-ヒドロキシスチレン
 b3：4-アリルフェノール
 c1：n-ブチルアクリレート
 c2：n-ブチルメタクリレート
 c3：ジシクロペンタニルアクリレート
 c4：ジシクロペンタニルメタクリレート
 c5：スチレン
 c6：イソブレン
 c7：ブタジエン

【0049】実施例1

合成例1で得られた共重合体A-1 50.0gを3-エトキシプロピオン酸エチル122.2gに溶解し、光

ラジカル重合開始剤として[1，2'-ビスイミダゾール]-1，2'-ジクロロフェニル-3，3'，4，4'-テトラフェニル3.34g、4，4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン3.34g、メルカプトベンゾチアゾール2.01g、アロニックスM-8060(東亜合成(株)製)66.8g、ジシクロペンタニルメタクリレート20.1g、接着助剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.7g、界面活性剤としてBM-1000(BMケミー社製)0.4gおよび熱重合禁止剤として4，4'-{1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン}ビスフェノール2.7gを溶解し、均一な組成物溶液とした。この組成物溶液を、孔径30 μ mのカプセルフィルターで濾過して感放射線性液状樹脂組成物を得た。

【0050】実施例2～20

下記表2に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2～20の感放射線性液状樹脂組成物を得た。

【0051】実施例21

実施例 1 で得られた感放射線性液状樹脂組成物を用いてドライフィルムを調製した。ベースフィルムとして、厚さ $50\mu\text{m}$ の PET フィルム (帝人 (株) 製 G2) 上にダイコーターを用いて、実施例 1 で得られた感放射線性液状樹脂組成物を塗布し、厚さ $25\mu\text{m}$ の感光性塗膜 (ドライフィルム) を得た。更に、前記塗膜上にカバーフィルムとして、厚さ $25\mu\text{m}$ の剥離性 PET フィルム (タマポリマー (株) 製 GF-1) を積層し、塗膜を保護した。

【0052】実施例 2

感放射線性液状樹脂組成物として、実施例 2 で得られた組成物を使用した以外は、実施例 21 と同様にしてドライフィルムである実施例 22 を得た。

【0053】比較例 1 および比較例 2

感放射線性液状樹脂組成物として、比較合成例で得られた CA-1 および CA-2 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 および比較例 2 を得た。

【0054】<特性の評価>

(1) 塗膜の調製

1-1 液状樹脂組成物を使用した場合

4 インチのシリコンウェハー上に $0.1\mu\text{m}$ 膜厚の金コートをした基板上に前記溶液をスピンナーで塗布した後、 90°C で 5 分間ホットプレート上でプレバークして、膜厚約 $30\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

【0055】1-2 ドライフィルムの場合

金メッキした 4 インチシリコンウェハーを予め $80\sim 120^\circ\text{C}$ に加熱した後、実施例で得られたドライフィルム上の剥離性フィルムを剥離し、感光層面を金メッキした 4 インチシリコンウェハーに重ね、熱圧着法でドライフィルムをウェハー上に転写して評価用サンプルを作成した。

【0056】(2) 解像度の評価

上記で得られた、塗膜付き金コートシリコンウェハーに、解像度測定用のマスクを介して、高圧水銀灯 (Karl Suss 社製 MA100) から $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.5% 水溶液を用いて 23°C 、シャワー圧 $0.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ で 90 秒間シャワー現像した後、基板を 23°C 流水洗浄し、窒素ブローして所定パターン of 硬化膜を得た。これを光学顕微鏡で観察し、ウェハー上に残存している最小分離線幅を測定した。結果を表 3 に示した。

【0057】(3) パターン形状の評価

上記 (2) における現像後のパターン形状を、走査電子顕微鏡で断面形状を観察しパターン形状の評価を行った。基板への掘引きがなく、 $90^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ で側壁角度が保持するパターン形状のものを『○』、それ以外のパターン形状のものを『×』と判定した。結果を表 3 に示

した。

【0058】(4) 金メッキ耐性の評価

メッキ耐性と、良好な配線、バンプ形成性能の確認のため金メッキ耐性試験を行った。

上記 (1) で得られた、所定パターン of のついたウェハーを $1/4$ に分割し、その分割したウェハーを、 40°C に加熱したシアン金メッキ液「テンベレックス 401 (日本エレクトロブレイティング・エンジニアーズ (株) 製)」に 5 分間浸漬した後、 1.4mA ($0.85\text{A}/\text{dm}^2$) の電流を 5 分間流し厚み約 $16\mu\text{m}$ の金バンプを形成した後、純粋でウェハーを流水洗浄した。同じ操作を 2 回繰り返して、2 片のウェハーを目視および光学顕微鏡で観察し、パターン of の剥がれや膨らみがなく、浸漬前 of のパターン形状をそのまま保持している場合を『○』、パターンに剥がれや膨らみがある場合を『×』と判定した。結果を、表 3 に示した。

【0059】(5) 基板との密着性の評価

4 インチシリコンウェハー上に $0.1\mu\text{m}$ 膜厚の金コートを施した基板上に前記感放射線性樹脂溶液をスピンナーで塗布した後、 90°C で 5 分間ホットプレート上でプレバークして、膜厚 $30\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。次に、解像度測定用のマスクを介して、高圧水銀灯 (Karl Suss 社製 MA100) を用いて $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。このシリコンウェハーを温度 23°C 、シャワー圧 $0.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ で 0.5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、90 秒間シャワー現像した。現像後、 23°C で超純水を用いて 1 分間流水で洗浄した。得られたパターンを顕微鏡観察し、パターン of の基板との接着面にくびれ (隙間) が観察されない場合を『○』、パターンと基板との接着面にくびれ (隙間) が観察される場合を『×』と判定した。その結果を表 3 に示した。

【0060】(6) メッキの濡れ性の評価

所定パターン of の付いた基板を、1 分間前記メッキ液に浸漬後引き出し、目視にてメッキの濡れ性を確認し、良い場合を『○』、悪い場合を『×』と判定した。その結果を表 3 に示した。

【0061】(7) 剥離性

上記④で得られた金メッキ後のシリコンウェハーから、所定パターン of の硬化膜を剥離するために、 50°C で攪拌中の剥離液 (0.5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド of のジメチルスルフォキシド溶液 (1.5% 含水)) に該シリコンウェハーを 5 分間浸漬して、所定パターン of の硬化膜を剥離し (ウェット法)、基板 of の硬化膜残さの有無を光学顕微鏡を用いて観察し、剥離性を評価した。これらの結果を表 3 に示した。

【0062】

【表 2】

| | 共重合体(A) No. / g | 化合物(B) 化合物/g | 開始剤 (C) | 溶剤 化合物/g | 組成物の 形状 |
|--------|--------------------|-----------------|------------|-------------|------------|
| 実施例 1 | A-1 / 50.0 | M8060 / 66.8 | * 1 | s1 / 122.2 | 液状 |
| 実施例 2 | A-2 / " | " | " | " | " |
| 実施例 3 | A-3 / " | " | " | " | " |
| 実施例 4 | A-4 / " | " | " | " | " |
| 実施例 5 | A-5 / " | " | " | " | " |
| 実施例 6 | A-6 / " | " | " | " | " |
| 実施例 7 | A-7 / " | " | " | " | " |
| 実施例 8 | A-8 / " | " | " | " | " |
| 実施例 9 | A-9 / " | " | " | " | " |
| 実施例 10 | A-10 / " | " | " | " | " |
| 実施例 11 | A-11 / " | " | " | s2 / 122.2 | " |
| 実施例 12 | A-12 / " | " | " | " | " |
| 実施例 13 | A-13 / " | " | " | s1 / 122.2 | " |
| 実施例 14 | A-13 / " | M5600 / 66.8 | " | " | " |
| 実施例 15 | A-13 / " | M8060 / 66.8 | * 2 | s3 / 122.2 | " |
| 実施例 16 | A-14 / " | " | * 1 | " | " |
| 実施例 17 | A-15 / " | " | " | s1 / 122.2 | " |
| 実施例 18 | A-16 / " | " | " | " | " |
| 実施例 19 | A-17 / " | " | " | " | " |
| 実施例 20 | A-18 / " | " | " | " | " |
| 実施例 21 | A-1 / " | " | " | s1 / - | フィルム |
| 実施例 22 | A-2 / " | " | " | " | " |
| 比較例 1 | CA-1 / " | " | " | 1 / 122.2 | 液状 |
| 比較例 2 | CA-2 / " | " | " | " | " |

開始剤の種類と量

* 1 C-1 / C-2 / C-3 = 3.34 / 3.34 / 2.01

* 2 C-4 / C-5 = 22.0 / 12.0

略号

M8060 : アロニックスM-8060

M5600 : アロニックスM-5600

(開始剤)

C-1 : (1, 2'-ビスイミダゾール) -1, 2'-ジクロロフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル
C-2 : 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

C-3 : メルカプトベンゾチアゾール

C-4 : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニル
ルフォスフィンオキサイド(ルシリンTPO)

C-5 : 2, 2'-ジメトキシ-1, 2'-ジフェニルエ
タン-1-オン(イルガキュア651)

40 溶剤 :

s1 : 3-エトキシプロピオン酸エチル

s2 : 3-エトキシプロピオン酸メチル

s3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ
テート(PGMEA)

【0063】

【表3】

| 実施例 | 解像度 (μm) | パターン 形状 | 金メッキ 耐性 | 基板との 密着性 | メッキ濡 れ性 | 剥離性 |
|--------|--------------------------|------------|------------|-------------|------------|-----|
| 実施例 1 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 2 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 3 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 4 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 5 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 6 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 7 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 8 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 9 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 10 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 11 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 12 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 13 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 14 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 15 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 16 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 17 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 18 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 19 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 20 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 21 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 実施例 22 | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ | なし |
| 比較例 1 | 60 | × | × | ○ | × | あり |
| 比較例 2 | 80 | × | × | × | × | あり |

【0064】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物およびそれを用いた感放射線性ドライフィルムはアルカリ水溶液で現像可能であり、20 μm 以上の膜厚で50 μm 以下

の解像度を有し、しかも、現像時の基板との密着性に優れ、さらにメッキ液に対する濡れ性とメッキ液に対する耐メッキ液性を示し、メッキによる良好な配線を形成することができ、かつ硬化物からの剥離も優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05K 3/18

識別記号

F I

H05K 3/18

テマコード* (参考)

D

(72)発明者 板井 信吾

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 横山 泰明
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 佐藤 穂積
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA14 AA16 AB00
AB11 AB15 AC04 AC05 AC06
AD01 BC31 BC51 CA00 CA18
CA23 CB09 CB10 CB13 CB14
CB15 CB16 CB17 CB43 CB45
CB47 CB52 FA17
4J011 QA03 QA06 QA07 QA08 QA12
QA13 QA15 QA17 QA18 QA22
QA23 QA34 RA03 RA04 RA10
RA11 RA12 RA15 SA90 TA01
TA08 UA01 UA06 VA04 WA01
4J026 AA17 AA20 AA24 AA25 AA33
AA38 AA43 AA45 AA48 AA49
AA50 AA53 AA55 AA67 AA68
AA69 AA76 AC23 AC33 BA27
BA28 BA29 BA30 BA31 BA32
BA36 BA40 BA50 BB01 BB02
DA02 DA08 DA12 DA14 DA15
DB06 DB11 DB15 DB29 DB30
DB32 DB36 GA07 GA08
5E343 CC61 DD32 ER12 ER16 ER18
GG08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.